Über die Umkehr der remanenten Magnetisierung von Titanomagnetiten in Basalten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Axel Schult
aus Essen

Göttingen 1964

D 7

Referent: Prof. Dr. Kertz

Korreferent: Prof. Dr. Voigt

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 5. 1964

Beiträge zur Mineralogie und Petrographie 11, 196—216 (1965)

Aus dem Geophysikalischen Institut der Universität Göttingen

Über die Umkehr der remanenten Magnetisierung von Titanomagnetiten in Basalten

Von

Axel Schult

Mit 20 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Juli 1964)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Für die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung der Untergitter erhält man

$$I_{As} = I_{A0} B_j \left(\frac{I_{A0} H_A}{RT} \right)$$

$$I_{Bs} = I_{B0} B_j \left(\frac{I_{B0} H_B}{RT} \right).$$

Für die Temperatur $T = 0$ gilt $I_{As} = I_{A0}$ bzw. $I_{Bs} = I_{B0}$. I_{A0} und I_{B0} sind die absoluten Sättigungen des A- bzw. B-Gitters, die in diesem Falle (gleichartige Ionen auf den Untergitterplätzen) übereinstimmen. I_{As} und I_{Bs} verschwinden bei der Curietemperatur T_c. Ferner bedeuten j = innere Quantenzahl, B_j = Brillouin-Funktion und R = Gaskonstante. Für die Temperaturabhängigkeit der resultierenden spontanen Magnetisierung ergibt sich

$$I_s = |b I_{Bs} - a I_{As}|.$$

Da im allgemeinen $\alpha \neq \beta$ ist, sind die Temperaturabhängigkeiten von I_{As} und I_{Bs} voneinander verschieden. Ihre Mannigfaltigkeit kann man darstellen in Abhängigkeit von dem Parameter b/a. Für $b/a = 1$ verschwindet die resultierende spontane Magnetisierung am absoluten Nullpunkt und die $I_s(T)$-Kurve entspricht NÉELs L-Typ (Abb. 1, *IV*). Für b/a zwischen 1 und $(1-\alpha)/(1-\beta)$ ergibt sich der P-Typ (Abb. 1, *III*) und für b/a zwischen 1 und $(1+\alpha)/(1+\beta)$ der N-Typ (Abb. 1, *V*). Die spontane Magnetisierung verschwindet zwischen dem absoluten Nullpunkt und der Curietemperatur T_c bei einer Kompensationstemperatur T_k. Eine Remanenz kehrt ihre Richtung bei T_k um. Für $b/a = (1-\alpha)/(1-\beta)$ oder $b/a = (1+\alpha)/(1+\beta)$ ergibt sich der Q-Typ (Abb. 1, *II*, *VI*), ebenso wenn b/a weiter von 1 entfernt ist als von $(1-\alpha)/(1-\beta)$ oder $(1+\alpha)/(1+\beta)$ (Abb. 1, *I*, *VII*). Der Q-Typ entspricht der $I_s(T)$-Abhängigkeit der normalen Ferromagnetika. Für $b/a = (1+\alpha)/(1+\beta)$ tritt noch die Besonderheit auf, daß dI_s/dT am Curiepunkt Null ist.

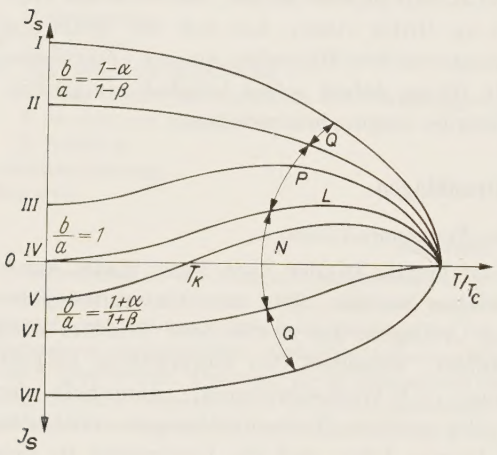

Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung für verschiedene Kombinationen von a, b, α und β, schematisch. Die Buchstaben L, N, P und Q beziehen sich auf die Typenbezeichnung von NÉEL

NÉELs $I_s(T)$-Kurven vom Typ M, R und V, deren Steigung bei 0° K nicht Null ist, können nicht auftreten, da die Untergitter am absoluten Nullpunkt stets gesättigt sind (YAFET und KITTEL 1952).

Eine kontinuierliche Veränderung von b/a hat eine kontinuierliche Veränderung der Typenform der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung zur Folge. Wenn b/a über $b/a = 1$ abnimmt, ändern sich die Kurventypen für negative α und β und $|\alpha| > |\beta|$ von I nach VII, für $|\beta| > |\alpha|$ von VII nach I. Im ersten Fall ist die $I_{Bs}(T)$-Kurve stärker konvex gekrümmt als die $I_{As}(T)$-Kurve. $I_{As}(T)$ wird in der Nähe vom absoluten Nullpunkt schneller klein als $I_{Bs}(T)$. Man kann sich so das Zustandekommen der P-, L-, N-Typen veranschaulichen.

Findet durch irgendwelche Umwandlungsprozesse eine ausreichende Veränderung von b/a unterhalb der Curietemperatur statt, dann kann sich eine Thermoremanenz irreversibel umkehren. Als Zwischenstadium tritt für die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung dann auch der N-Typ auf. In diesem Falle wäre eine reversible Umkehr der Thermoremanenz feststellbar.

Alle Kurventypen sind bei einem Nickel-Aluminium-Ferrit mit jeweils verschiedenem Aluminium- und Eisengehalt gefunden worden (Gorter 1954). Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung der meisten Ferrite gleicht jedoch dem Q-Typ. An den in Gesteinen vorkommenden Titanomagnetiten sind in dieser Hinsicht noch keine genaueren Untersuchungen bekannt geworden.

Es wurde immer vorausgesetzt, daß die Wechselwirkungskonstanten α und β bei der Veränderung von b/a im wesentlichen konstant bleiben. Wieweit das zutrifft, ist nicht bekannt. Denkbar wäre auch, daß sich die AA- und BB-Wechselwirkungen, also α und β verändern, während b/a konstant bleibt. Nimmt man einmal den Fall an, daß α und β ihren Wert vertauschen, dann entsteht aus dem P-Typ der N-Typ und umgekehrt, der L-Typ bleibt erhalten. In jedem Falle wechselt die Remanenz am Curiepunkt ihr Vorzeichen. Auf dieses Problem wird zum Schluß der Arbeit noch einmal kurz eingegangen.

2. Das System $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$

Das magnetische Verhalten der meisten Gesteine wird durch Kristalle bestimmt, die dem ternären System $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ angehören (Nagata 1962, Akimoto 1962). Mischkristallglieder auf der Verbindungslinie Fe_2O_3 (Hämatit) und $FeTiO_3$ (Ilmenit) haben eine rhomboedrische Kristallstruktur mit der Summenformel $y \cdot FeTiO_3\,(1-y) \cdot Fe_2O_3$ (Abb. 2). Sie sind

für $1 \geqq y > 0{,}95$ antiferromagnetisch,

für $0{,}95 > y > 0{,}5$ ferrimagnetisch,

für $0{,}5 > y \geqq 0$ antiferromagnetisch mit schwachem überlagerten Ferromagnetismus.

Die chemische Zusammensetzung von Mischkristallen mit Selbstumkehreigenschaften liegt im Intervall $0{,}6 > y > 0{,}5$ (Uyeda 1962).

Titanomagnetite sind Glieder der Mischkristallreihe Fe_3O_4 (Magnetit) und Fe_2TiO_4 (Ulvöspinell) mit der Summenformel $x \cdot Fe_2TiO_4\ (1-x) \cdot Fe_3O_4$. Sie sind bis auf Ulvöspinell ferrimagnetisch und kristallisieren im Spinellgitter. Die Verteilung der Kationen auf Tetraeder- (A-Plätze) bzw. Oktaederplätze (B-Plätze) ist nach Gorter (1957)

$$Fe^{3+}\,[Fe^{2+}_{1+x}\,Fe^{3+}_{1-2x}\,Ti^{4+}_{x}]\,O^{2-}_{4} \quad \text{für} \quad x \leqq 0{,}5$$
$$Fe^{3+}_{2-2x}\,Fe^{2+}_{2x-1}\,[Fe^{2+}_{2-x}\,Ti^{4+}_{x}]\,O^{2-}_{4} \quad \text{für} \quad x \geqq 0{,}5,$$

wobei Kationen auf B-Plätzen in der Klammer zusammengefaßt sind. Daraus ergibt sich die absolute Sättigung in Einheiten von Bohrschen Magnetonen pro Mol

$$I_0 = (4-6x)\,\mu_B \quad \text{für} \quad x \leqq 0{,}5$$
$$I_0 = (2-2x)\,\mu_B \quad \text{für} \quad x \geqq 0{,}5.$$

Das Experiment ergibt für $0{,}7 > x > 0{,}2$ etwas größere Werte (Nagata 1962). Man nimmt deshalb an, daß sich auch einige Titanionen (5—10%) auf A-Plätzen

befinden (NAGATA 1962, GORTER 1957). Das B-Gitter überwiegt magnetisch immer.

Die in Gesteinen vorkommenden Titanomagnetite sind meistens mehr oder weniger oxydiert und haben eine chemische Zusammensetzung, die zwischen der Fe_3O_4—Fe_2TiO_4 Verbindungslinie und der Fe_2O_3—$FeTiO_3$ Verbindungslinie liegt (AKIMOTO 1962) (etwa da, wo in Abb. 2 Linien gleicher Curietemperatur gezogen sind). Die Spinellstruktur bleibt dabei mit Leerstellen auf Kationplätzen erhalten. Die Summenformel kann man nach VERHOOGEN (1962) schreiben

$$\underset{\frac{8\left(1-x+\frac{n}{2}\right)}{4+\frac{n}{2}}}{Fe^{3+}} \quad \underset{\frac{4(1+x-n)}{4+\frac{n}{2}}}{Fe^{2+}} \quad \underset{\frac{4x}{4+\frac{n}{2}}}{Ti^{4+}} \quad \underset{\frac{3\frac{n}{2}}{4+\frac{n}{2}}}{\square} \quad O_4^{2-}$$

$$0 \leqq n \leqq 1+x, \qquad 0 \leqq x \leqq 1.$$

n ist ein Maß für den Oxydationsgrad, x ist identisch mit dem in der Summenformel für reine Titanomagnetite und $\square$ bedeutet eine Leerstelle auf einem Kationplatz.

Bisher sind keinerlei Messungen über die Kationverteilung bekannt geworden. VERHOOGEN nimmt eine ideale Verteilung an, bei der die spontane Magnetisierung des B-Gitters möglichst klein ist. Das bedeutet, daß sich alle Titanionen und Leerstellen auf B-Plätzen befinden. Fe^{3+}-Ionen sind bevorzugt auf A-Plätzen und Fe^{2+}-Ionen auf B-Plätzen. Die spontane Magnetisierung des B-Gitters nimmt sowohl mit zunehmender Oxydation als auch mit zunehmendem Titangehalt ab. Die resultierende absolute Sättigung verschwindet bei 0° K, wenn die chemische Zusammensetzung auf der Linie $I_0 = 0$ in Abb. 2 liegt. Oberhalb dieser Linie überwiegt am absoluten Nullpunkt magnetisch das A-Gitter, unterhalb das B-Gitter.

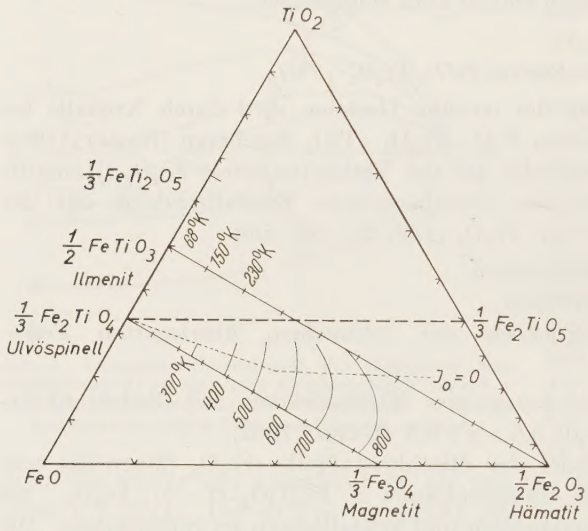

Abb. 2. Mischkristallreihen im System FeO—$\frac{1}{2}Fe_2O_3$—TiO. Oxydations-Reduktionslinien liegen in dieser Darstellung parallel zur Verbindungslinie FeO—$\frac{1}{3}Fe_2O_3$ (nach GORTER 1957). Curietemperaturen nach NAGATA (1962) und AKIMOTO (1962). Néel-Temperatur von Ilmenit nach BIZETTE u. a. (1956)

Linien gleicher absoluter Sättigung verlaufen etwa parallel zu $I_0 = 0$. Mit zunehmendem Abstand von $I_0 = 0$ wird die absolute Sättigung größer, und sie erreicht ihren höchsten Wert bei Magnetit mit vier Bohrschen Magnetonen pro Mol. Eine Abweichung von der angenommenen idealen Kationverteilung bewirkt immer, daß sich die Linie $I_0 = 0$ nach oben verschiebt.

Es muß zunächst geklärt werden, ob die Kationverteilung einigermaßen ideal ist. Das wird zu erkennen sein aus der Temperaturabhängigkeit der spontanen

Magnetisierung von Erzphasen, deren Zusammensetzung in der Nähe der hypothetischen Linie $I_0 = 0$ liegt. Es müssen sich dann die P-, L-, N-Typen ergeben. Um den jeweiligen Kurventypus eindeutig identifizieren zu können, muß die spontane Magnetisierung und die Remanenz auch unterhalb der Zimmertemperatur gemessen werden.

Es war das einfachste, eine Reihe von Basalten daraufhin zu untersuchen. Gewählt wurden Basaltvorkommen der Göttinger Umgebung, die sich westlich des Leinetalgrabens erstrecken, und ein Vorkommen im Habichtswald bei Kassel. Eine Liste der Probenherkunft befindet sich am Schluß der Arbeit. Das Aufdringen der Basaltschmelzen (es handelt sich um olivinführende Feldspatbasalte) erfolgte wahrscheinlich im oberen Miozän (Murawski 1956). Die hauptsächlichen Träger der Remanenz sind oxydierte Titanomagnetite (Bewersdorff 1961). Die Richtung der Remanenz ist bei allen Vorkommen bekannt (Schult 1963).

C. Meßmethoden

Zur Messung der spontanen Magnetisierung diente ein Magnet von 10 kW Leistung. Das Meßprinzip wurde von einer Apparatur übernommen, die Langhoff (1957) gebaut hat. Die Basaltprobe ($30 \times 30 \times 6$ mm) wird im homogenen

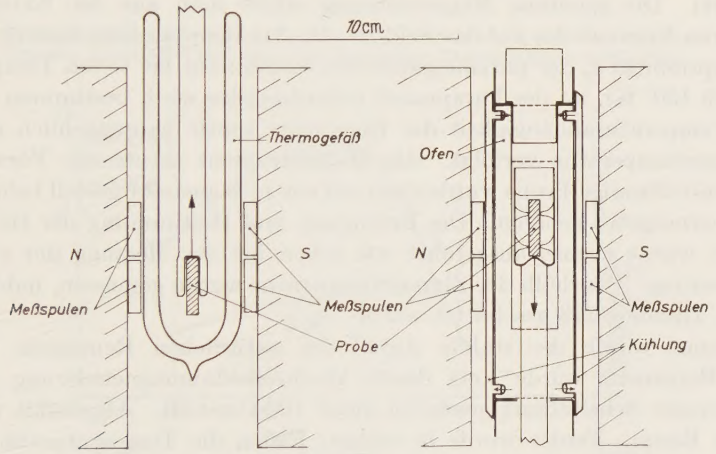

Abb. 3. Apparatur zur Messung der spontanen Magnetisierung

Feld mit 4 Hz auf und ab bewegt und induziert in vier an den Polschuhen angebrachten Meßspulen eine Wechselspannung (Abb. 3), die über einen Verstärker und einen Vierweggleichrichter mit einem Galvanometer gemessen wird. In der empfindlichsten Stufe beträgt der Eichfaktor etwa 200 γ/Skt. Zur Eichung der Apparatur wird eine Spule bekannten Momentes verwandt, die etwa die Form einer Probe hat.

Zur Messung bei tiefen Temperaturen befindet sich die Probe, die mit Knetmasse an einen Glashalter befestigt ist, in einem Thermogefäß (Abb. 3, linke Seite). Zur Abkühlung wird das mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff gefüllte Thermogefäß von unten über den Probenhalter gestülpt. Wenn der Temperaturausgleich erfolgt ist, wird es fortgenommen, ausgeschüttet und schnell wieder in die alte Lage gebracht. Die $I_s(T)$-Kurve wird während der Erwärmung des Systems aufgenommen. Diese geht selbst bei hin- und herbewegtem Halter sehr langsam vor sich. Die Aufnahme eines Meßpunktes dauert etwa 3—4 min, wobei die Temperatur um weniger als 2° ansteigt, was durchaus erträglich ist.

Die Temperatur wird mit einem Thermoelement bestimmt, dessen Lötstelle mit Knetmasse an die Probe angedrückt wird. Die zweite Lötstelle taucht in Eiswasser ein. Für das Thermopaar eignet sich Kupfer-Konstantan, das nicht magnetisch ist.

Zur Messung oberhalb der Zimmertemperatur wird ein Ofen, der von außen mit einem Kühler versehen ist, zwischen den Polschuhen angebracht (Abb. 3, rechte Seite). Die Heizwicklungen sind an der Vorder- und Rückseite. Ein Thermoelement im Ofen, verbunden mit einem Regler, hält die Temperatur konstant. Der Wärmefluß ist durch die dünnen Seitenwände nach außen ziemlich groß, und da Basalt ein schlechter Wärmeleiter ist, besteht die Möglichkeit, daß die Probe keine einheitliche Temperatur annimmt. Um das zu verhindern, befindet sich die Probe in einem Ölbad, welches in einem kleinen auf den Halter aufgeschmolzenen Glasgefäß ist. In das Öl taucht von oben ein feststehendes Thermometer ein. Oberhalb von 300° C wurde in Luft gemessen, da dann kein Öl mehr verwendet werden kann. Die Curietemperatur liegt aber bei den untersuchten Proben meistens unterhalb 300° C.

Die höchste erreichbare Feldstärke ist 10000 Oerstedt. Die Sättigung wird bei etwa 5000 Oerstedt erreicht. Oberhalb steigt die Magnetisierung weiter linear an. Dieser Anstieg ist zum großen Teil auf paramegnetische Substanzen im Basalt zurückzuführen, und das sind im wesentlichen Mischkristalle nahe Ilmenit. Zum kleinen Teil rührt der lineare Anstieg vom sog. Paraprozeß her (die spontane Magnetisierung wird infolge Ausrichtung fehlgeordneter Spins durch das äußere Feld H über ihren Gleichgewichtswert bei $H=0$ und der Temperatur T hinaus vergrößert). Die spontane Magnetisierung erhält man aus der Extrapolation des linearen Kurventeiles auf das Feld $H=0$. Aus dem linearen Anstieg läßt sich die Suszeptibilität k_p der paramagnetischen Substanzen bei tiefen Temperaturen (unterhalb 150° K), wo der Paraprozeß bedeutungslos wird, bestimmen.

Die Temperaturabhängigkeit der Remanenz wurde hauptsächlich unterhalb der Zimmertemperatur verfolgt. Als Meßinstrument diente die Förstersonde.

Die würfelförmige Probe wurde dazu auf einem Kunststoffgestell befestigt und in ein Thermogefäß gehängt. Die Erzeugung und Bestimmung der tiefen Temperaturen wurde ebenso ausgeführt wie schon bei der Messung der spontanen Magnetisierung. Oberhalb der Zimmertemperatur wurde gemessen, indem heißes Öl in das Thermogefäß geschüttet wurde.

Bestimmt wurde der stabile Anteil der natürlichen Remanenz (NTRM). Viskose Remanenz wurde stets durch Wechselfeldabmagnetisierung beseitigt. Als maximaler Scheitelwert genügten meist 100 Oerstedt. Abgekühlt wurde im feldfreien Raum. Ferner wurde in einigen Fällen die Temperaturabhängigkeit einer künstlichen Thermoremanenz (KTRM) bestimmt. Zu ihrer Erzeugung wurde die Probe kurzzeitig etwa 30° über den Curiepunkt erhitzt und dann in einem Feld von 2 Oerstedt abgekühlt, wenn nichts anderes vermerkt ist.

D. Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung und der Remanenz ist für alle untersuchten Basaltvorkommen in Abb. 4—17 dargestellt. Die spontane Magnetisierung ist in Gauß Γ, die Remanenz in γ ($1\,\gamma=10^{-5}\,\Gamma$) angegeben. Die Vorkommen in Abb. 4—11 haben negative Remanenz (bei Zimmertemperatur), in Abb. 12—14 positive Remanenz. Die Curietemperatur liegt unter 550° K. Bei den Vorkommen in Abb. 15—17 ist die Remanenz negativ und die Curietemperatur liegt meist über 600° K. In einigen Fällen findet man noch einen zweiten Curiepunkt, der bei oder etwas unter 150° K liegt (Abb. 11, 16 und 17). Darauf soll weiter unten eingegangen werden.

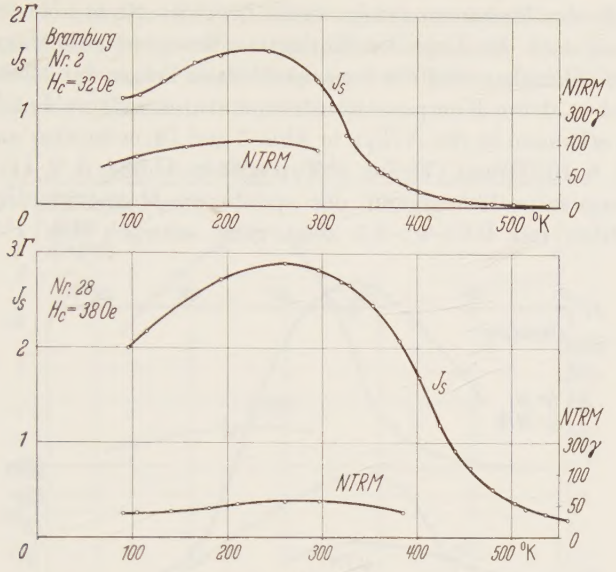

Abb. 4

Abb. 4—17. Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung I_s und der natürlichen Remanenz (stabiler Anteil) (NTRM) bzw. der künstlichen Thermoremanenz (KTRM)

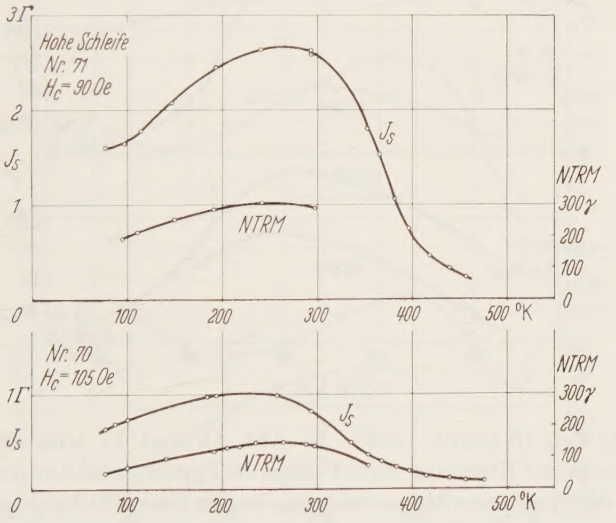

Abb. 5

Die $I_s(T)$-Kurven sind sicher unterhalb 400° K reversibel, die NTRM-Kurven unterhalb 300° K.

Die $I_s(T)$-Kurven treten im Q-, P- und N-Typ auf. Beim N-Typ verschwindet bei der Kompensationstemperatur die spontane Magnetisierung nicht, sondern sie durchläuft ein Minimum (am besten zu erkennen in Abb. 7 und 14). Das ist darauf zurückzuführen, daß das ferrimagnetische Material nicht homogen ist, sondern immer als Gemisch mehrer Komponenten vorliegt.

Die Umkehr der Remanenz erfolgt meist bei einer etwas höheren Temperatur (bis zu 30°), als nach der Lage des Minimums der spontanen Magnetisierung zu erwarten wäre. Offenbar sind die hauptsächlichen Träger der Remanenz Anteile des Erzgemisches, deren Kompensationstemperaturen entsprechend höher liegen. Am besten zu erkennen ist der N-Typ in Abb. 7 und 14, er ist aber auch noch deutlich in Abb. 6, 8, 10, 11 und 17. Der P-Typ tritt in Abb. 4, 5, 9, 11, 12, 13 und 15 auf. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung von reinen Titanomagnetiten mit $0{,}8 > x > 0{,}5$ zeigt ganz schwach den P-Typ und für

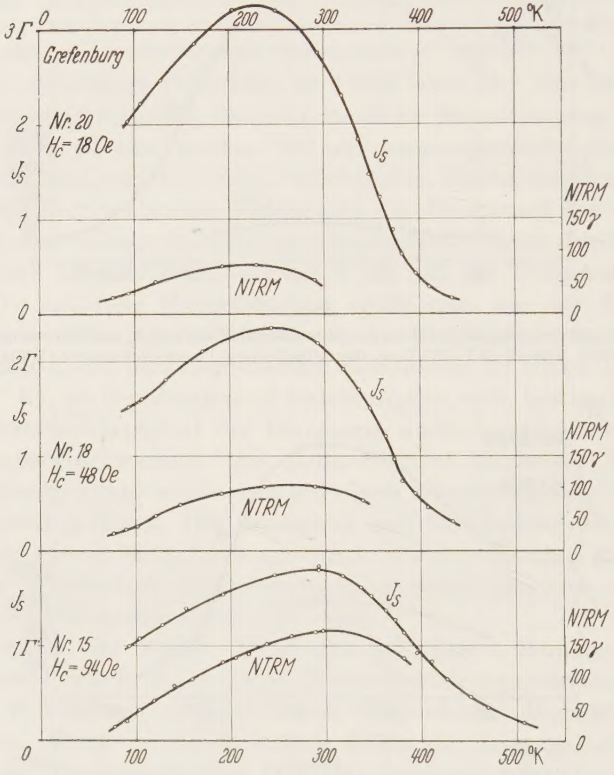

Abb. 6

$x < 0{,}5$ den Q-Typ (NAGATA 1962). In Abb. 16 und 17 tritt der Q-Typ auf. Der L-Typ, der ja der Übergang vom P- zum N-Typ ist, wird aus der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung wegen des nicht homogenen Materials nicht zu erkennen sein, wohl aber aus der Temperaturabhängigkeit der Remanenz, wenn man bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes mißt. Der L-Typ tritt vielleicht in Abb. 5, 7 und 9 auf.

Die Inhomogenität bewirkt auch, daß man keine bestimmte Curietemperatur, sondern ein Curiegebiet findet. Die spontane Magnetisierung nähert sich im Curiegebiet mit steigender Temperatur nur langsam dem Werte Null. Zum Teil ist das auch auf das angewandte Meßverfahren zurückzuführen. Man erhält grundsätzlich zu hohe Werte in der Nähe des Curiepunktes (KNELLER 1962). Nur in einigen Fällen wurde soweit gemessen, bis die spontane Magnetisierung wirklich

Null wird (Abb. 4 und 7). Es ist deshalb durchaus möglich, daß teilweise bei höheren Temperaturen ein weiterer diskreter Curiepunkt vorkommt. Die verbleibende restliche spontane Magnetisierung ist aber in allen Fällen kleiner als 10% ihres maximalen Wertes.

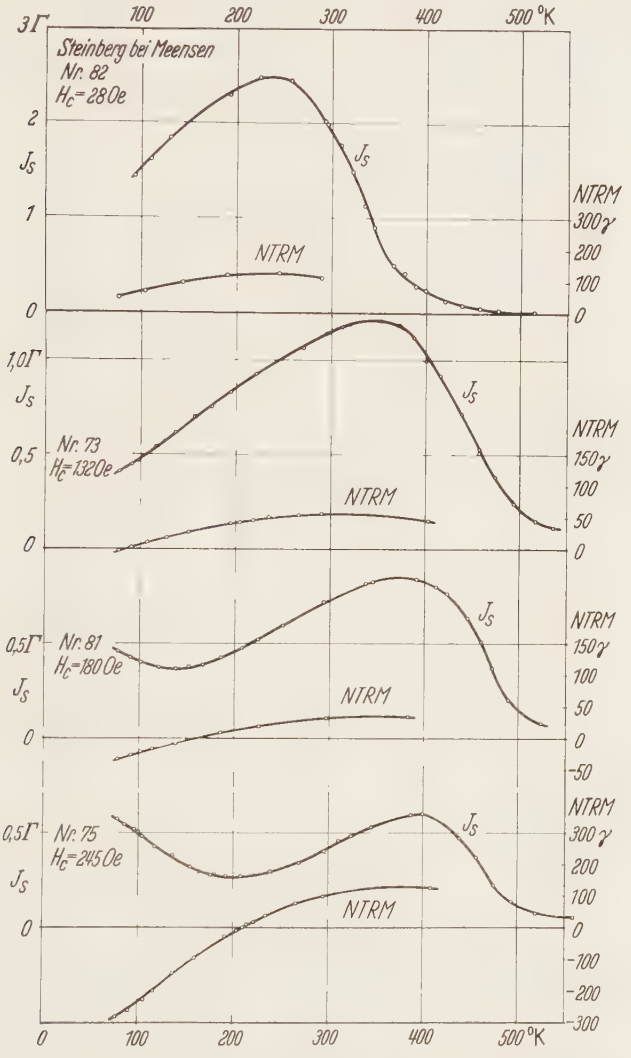

Abb. 7

Für die Ferrite doch sehr seltenen Kurventypen P, N und L treten gleichermaßen auf bei Vorkommen mit negativer und positiver Remanenz. Das Auftreten eines Kurventyps beschränkt sich nicht auf eine bestimmte Entstehungsart eines Vorkommens. Die Vorkommen reichen vom Lagergang im Auschnippetal (1 m mächtig) (Abb. 8) bis zum ausgedehnten Oberflächenerguß am Silbersee (Abb. 14). Der $I_s(T)$-Kurvenverlauf scheint „normaler" zu werden, wenn die Curietemperaturen über 600° K liegen.

Es hat sich ergeben, daß man in vielen Fällen einen guten Querschnitt von allen vorkommenden Typen von $I_s(T)$-Kurven innerhalb eines Berges erhält, wenn man Proben auswählt, deren Koerzitivkraft H_c möglichst unterschiedlich ist. Diese wurde bei Zimmertemperatur bestimmt und ist jeweils in den Abbildungen angegeben.

Steigende Koerzitivkraft kann mit wachsender Anzahl von Fehlstellen im Kristallgitter gedeutet werden, d.h. im Falle der oxydierten Titanomagnetite

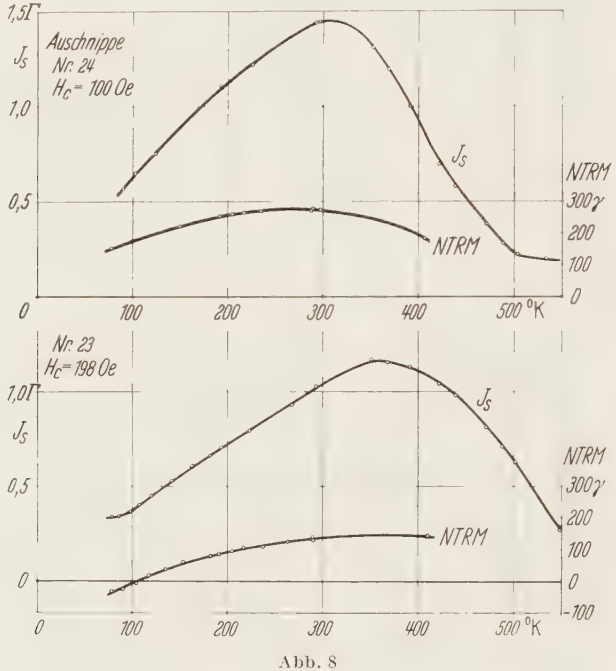

Abb. 8

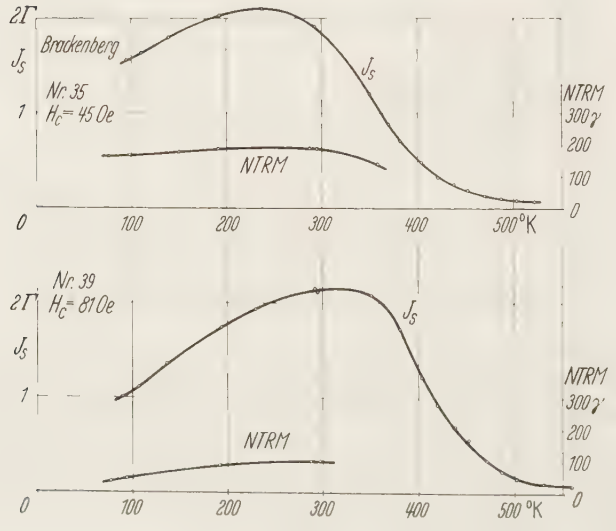

Abb. 9

mit zunehmendem Oxydationsgrad. Aus einigen erzmikroskopischen Beobachtungen an Proben des Steinbergs bei Meensen folgt, daß bei Proben mit höherer

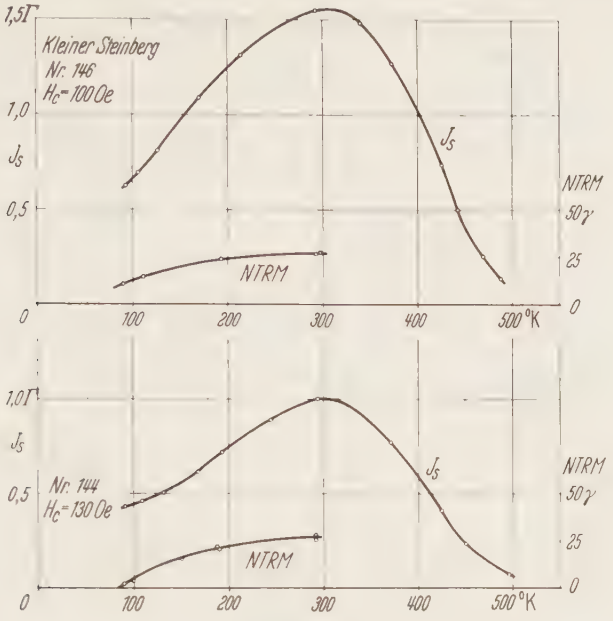

Abb. 10

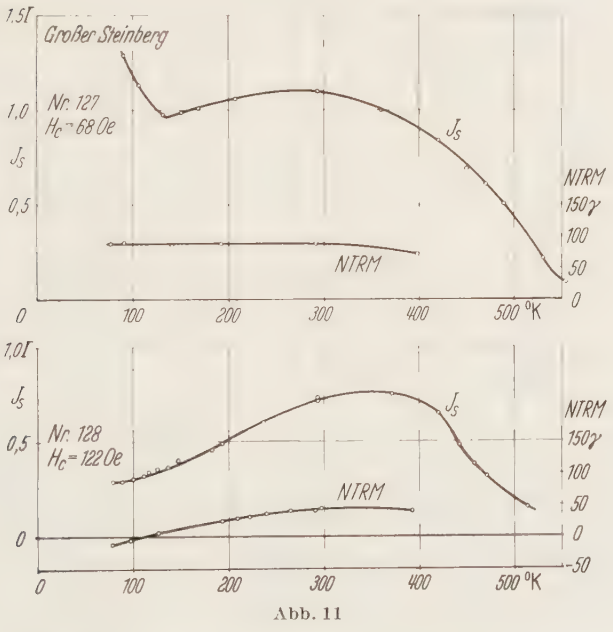

Abb. 11

Koerzitivkraft die Verwitterung und damit auch die Oxydation weiter fortgeschritten ist. Ein Unterschied in der mittleren Korngröße der Erzkörner konnte nicht festgestellt werden. Der Durchmesser beträgt im Mittel etwa 50 μ. Die

unterschiedliche Koerzitivkraft ist also nicht auf unterschiedliche Korngröße zurückzuführen. Erfahrungsgemäß liegt in vielen Fällen in einem einheitlichen

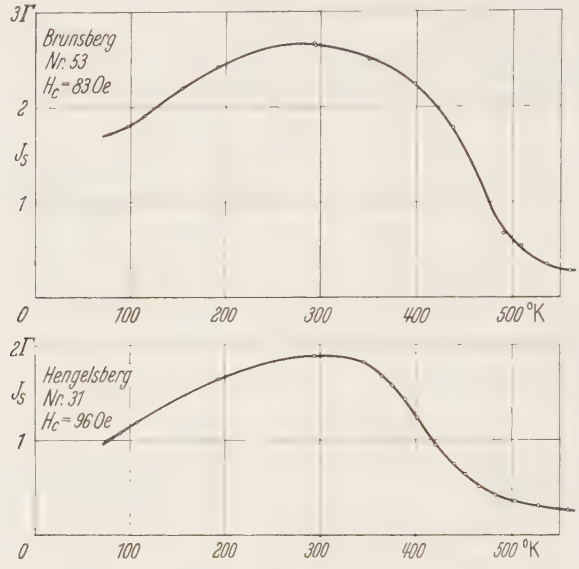

Abb. 12

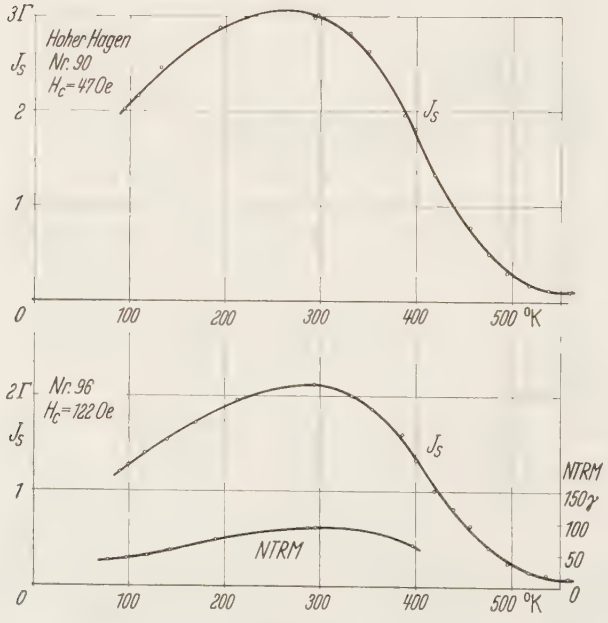

Abb. 13

Vorkommen die chemische Zusammensetzung der Titanomagnetite entlang einer Oxydationslinie (AKIMOTO und KATSURA 1959). Mit zunehmendem Oxydationsgrad, d.h. also mit zunehmender Koerzitivkraft, nimmt die Curietemperatur

zu (Abb. 2). Entsprechendes ist aus Abb. 6–9 und 14 zu erkennen, während in den anderen Fällen mehr das Gegenteil der Fall zu sein scheint. Zur Deutung muß angenommen werden, daß hier die chemische Zusammensetzung der auftretenden Komponenten der Titanomagnetite nicht auf einer Oxydationslinie liegt.

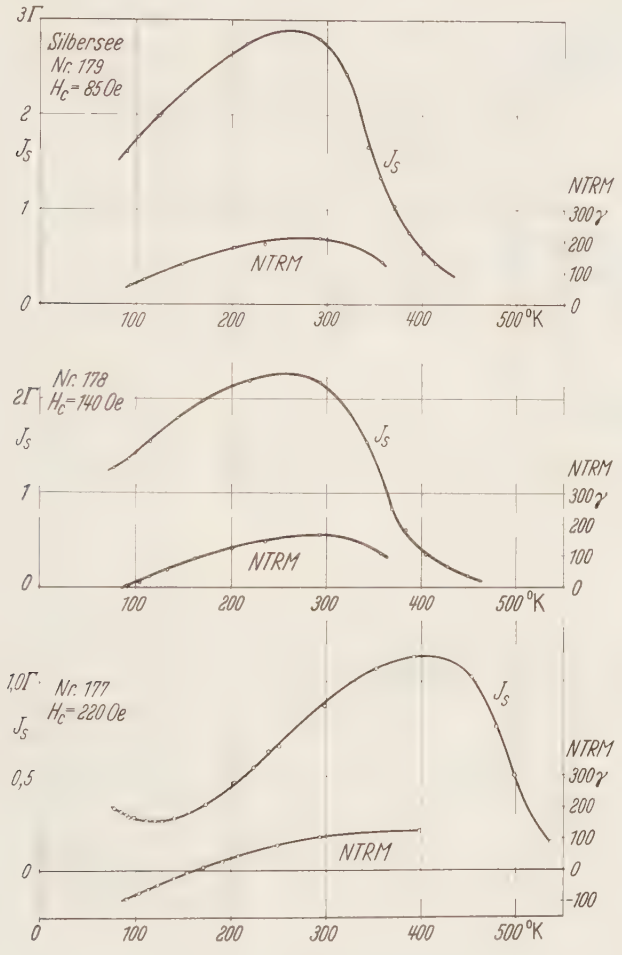

Abb. 14

Es besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen der Temperaturabhängigkeit der NTRM und KTRM (natürlichen und künstlichen Thermoremanenz) (Abb. 18). Die Verschiebung des Umkehrpunktes zu tieferen Temperaturen bei zunehmendem äußeren Feld ist darauf zurückzuführen, daß das äußere Feld unterhalb der Kompensationstemperatur der Thermoremanenz entgegengerichtet ist und sie entsprechend auszurichten sucht. Bei Feldstärken, die in der Größenordnung der Koerzitivkraft liegen, wird überhaupt keine Remanenzumkehr zu beobachten sein.

Neben den oxydierten Titanomagnetiten enthalten die untersuchten Vorkommen eine Erzphase der Mischkristallreihe Hämatit-Ilmenit. In Abb. 11, 16 und 17

tritt zwischen 120 und 150° K ein zweiter Curiepunkt auf. Die hohe spontane Magnetisierung deutet darauf hin, daß es sich um einen Mischkristall der Reihe Hämatit-Ilmenit mit $y \approx 0{,}9$ handelt (Abb. 2). Mischkristalle der Spinellphase

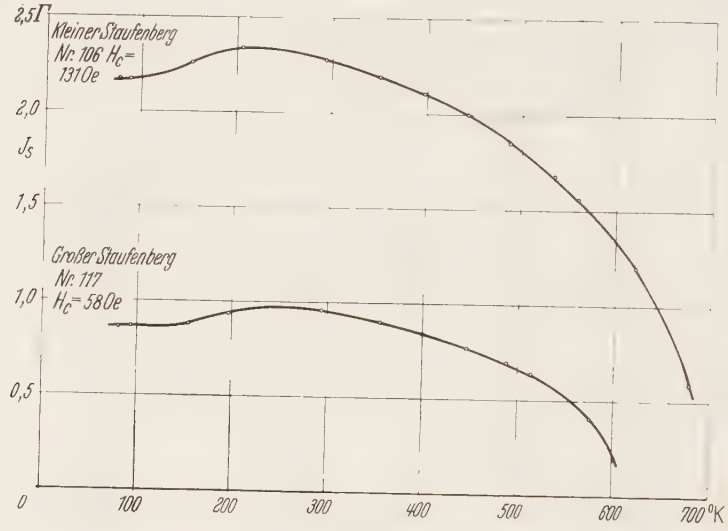

Abb. 15

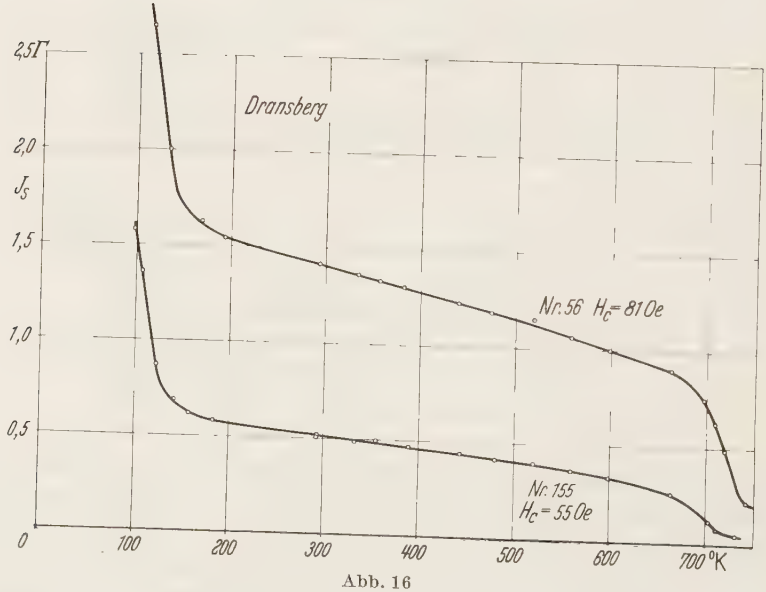

Abb. 16

nahe Ulvöspinell mit entsprechendem Curiepunkt haben nur eine sehr geringe spontane Magnetisierung, außerdem kommen sie wahrscheinlich in Basalten nicht vor. Auch andere magnetische Mineralien haben in Basalten eine viel zu geringe Konzentration, als daß sich eine entsprechend hohe spontane Magnetisierung ergeben könnte.

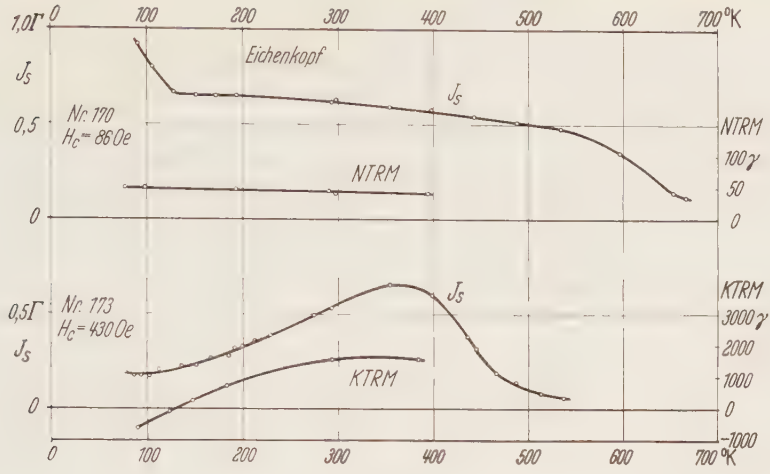

Abb. 17

Meist liegt die Zusammensetzung so nahe bei Ilmenit, daß kein Ferrimagnetismus mehr auftritt, sondern nur noch Antiferromagnetismus. Demzufolge wird nur ein Néelpunkt gefunden, wenn dieser nicht unterhalb der tiefsten erreichten Temperatur (77° K) liegt (Abb. 19).

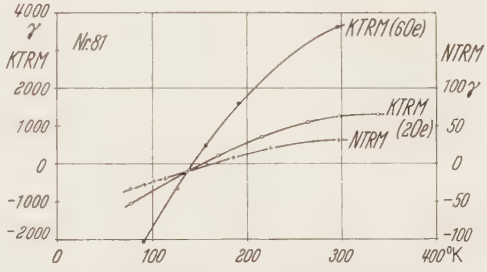

Abb. 18. Vergleich von KTRM und NTRM

Ein Antiferromagnetikum ist paramagnetisch und die Suszeptibilität k_p gehorcht oberhalb der Néeltemperatur dem Curie-Weißschen Gesetz $1/k_p = (T - T_p)/C$. Unterhalb der Néeltemperatur nimmt die Suszeptibilität mit sinkender Temperatur wieder ab. Die paramagnetische Curietemperatur T_p liegt für reinen Ilmenit ungefähr bei $+20°$ K (Gorter 1957). Bei den meisten antiferromagnetischen Substanzen und wohl auch für nicht reinen Ilmenit liegt T_p dagegen im Negativen (Abb. 19, Nr. 23). Bei der Probe Nr. 75 liegt anscheinend fast reiner Ilmenit vor.

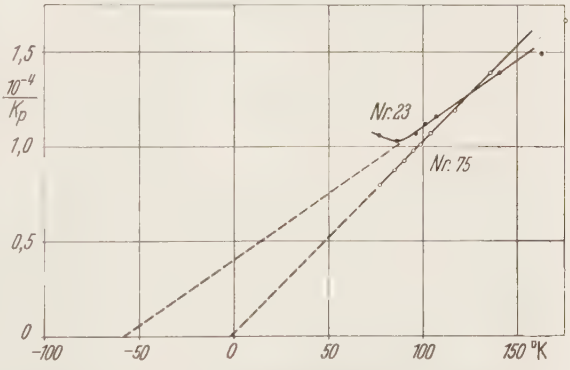

Abb. 19. Kehrwert der paramagnetischen Suszeptibilität k_p aufgetragen gegen die Temperatur. k_p wurde bestimmt aus dem linearen Anstieg der Magnetisierung bei hohen Feldern. Oberhalb 150° K macht sich der Paraprozeß bemerkbar und es treten Abweichungen von dem linearen Zusammenhang auf

Die Erzphase nahe Ilmenit wurde bei allen Proben gefunden. Aus erzmikroskopischen Beobachtungen geht ebenfalls hervor, daß neben oxydierten Titanomagnetiten rhomboedrische Mischkristalle nahe Ilmenit auftreten (Meitzner 1963).

E. Diskussion der Ergebnisse

1. Magnetische Eigenschaften der Titanomagnetite

Die Kationenverteilung in den oxydierten Titanomagnetiten ist offenbar ideal genug, so daß magnetisch sowohl das B- als auch das A-Gitter überwiegen kann. Da für reine Titanomagnetite immer das B-Gitter überwiegt, ist bei oxydierten Titanomagnetiten das A-Gitter am absoluten Nullpunkt dann mit Sicherheit größer, wenn die $I_s(T)$-Kurve den N-Typ zeigt. Dieser tritt um so deutlicher auf, je weiter der Oxydationsgrad zunimmt (Abb. 6—9 und 14). Allerdings kann auch beim Q-Typ das A-Gitter überwiegen. Die Linie mit verschwindender absoluter Sättigung ($I_0=0$) in Abb. 2 existiert, und sie muß etwa den angegebenen Verlauf haben. Weiter kann man ungefähr angeben, wo im ternären System die Zusammensetzung der reinen oder oxydierten Titanomagnetite liegen muß, damit ein bestimmter $I_s(T)$-Kurventyp auftritt. Oberhalb von $x=0{,}5$ zeigen auch reine Titanomagnetite den P-Typ, unterhalb den Q-Typ. Die Trennlinie Q—P wird etwa parallel zu der Linie $I_0=0$ laufen (Abb. 20). Oberhalb von $I_0=0$ tritt der N-Typ auf und darüber der Q-Typ. Die Trennlinie N—Q wird etwa parallel zu $I_0=0$ verlaufen. Der Q-Typ mit überwiegendem A-Gitter wurde nicht gefunden. Es ist zu erwarten, daß dann die Koerzitivkraft wegen der großen Anzahl von Fehlstellen sehr hoch ist, jedenfalls höher als in den Beispielen für den Q-Typ in Abb. 16 und 17.

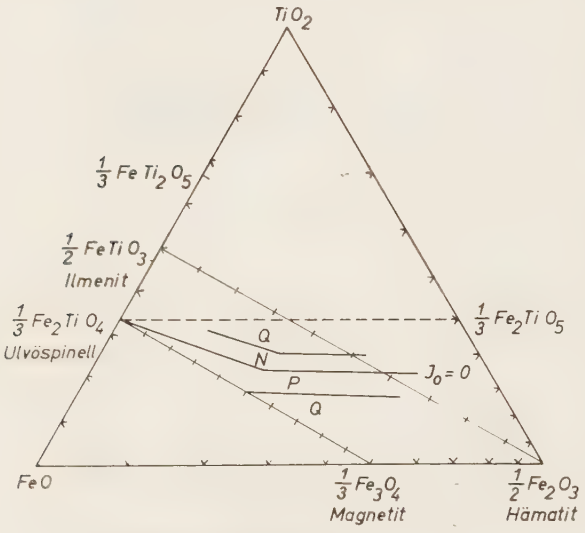

Abb. 20. Schematische Verteilung von NÉELs Kurventypen je nach Zusammensetzung der Spinellphase

Nach Kenntnis der Curietemperatur und des jeweiligen Kurventyps kann man die ungefähre Zusammensetzung der Erzphasen der untersuchten Basalte im ternären System angeben. Bei Curietemperaturen über 600° K liegt die Spinellphase etwa auf der gedachten Verbindungslinie Magnetit–Ilmenit bei oder unterhalb der Trennlinie P–Q, die dazugehörige rhomboedrische Phase auf der Linie Hämatit–Ilmenit mit $1>y>0.9$. Bei Curietemperaturen unter 550° K liegt die Spinellphase etwas links von der Verbindungslinie Magnetit–Ilmenit oberhalb und unterhalb von $I_0=0$, während die rhomboedrische Phase etwas näher bei Ilmenit liegt ($1>y>0{,}95$) (Abb. 20).

Man könnte versuchen, den Q-Typ mit überwiegendem A-Gitter durch weitere Oxydation eines natürlich vorliegenden Titanomagnetits, dessen $I_s(T)$-Kurve schon den N-Typ zeigt, herzustellen. Das geht nicht durch einfaches Erhitzen der Probe in Luft. Einige Experimente bei 300° C Erhitzungstemperatur brachten

folgendes Ergebnis: Die Curietemperatur nimmt zu, aber die spontane Magnetisierung bei Zimmertemperatur nimmt ebenfalls zu, die Kompensationstemperatur verschiebt sich nach unten und die absolute Sättigung nimmt ab. Also nimmt die spontane Magnetisierung des A-Gitters ab und die des B-Gitters zu, während es gerade umgekehrt sein müßte, wenn man zum Q-Typ kommen wollte.

Derartige Temperungsversuche in Luft sind an verschiedenen Basalten und unter verschiedenen Bedingungen sehr zahlreich durchgeführt worden mit dem stets gleichen Ergebnis, daß die spontane Magnetisierung bei Zimmertemperatur und die Curietemperatur zunimmt. Bei derartiger Temperung findet nach Bewersdorff (1961) Entmischung statt (die Zusammensetzung der Titanomagnetite verschiebt sich dabei nach Magnetit hin) nach Meitzner (1963) Oxydation. Entmischung würde die Veränderung der magnetischen Eigenschaften unmittelbar erklären, während man bei Oxydation annehmen muß, daß gleichzeitig durch die Temperung eine Umordnung der Kationverteilung auf A- und B-Plätzen abweichend von der idealen Verteilung stattfindet. Das Problem wurde in diese Arbeit nicht weiter verfolgt.

2. Modelle zur Selbstumkehr

Die reversible Umkehr der Remanenz tritt offenbar sehr häufig auf, aber anscheinend immer unterhalb der Zimmertemperatur, ist also für den Paläomagnetismus nicht so bedeutend.

Es bleiben die Modelle zu besprechen, die eine irreversible Umkehr der Remanenz behandeln. Vorgeschlagen worden ist bisher folgendes:

Umkehr durch Ordnung der Kationen (Verhoogen 1956, Néel 1955) und Umkehr durch Entmischung (Verhoogen 1962) oder allgemeiner: Umkehr durch chemische Veränderung der magnetischen Mineralien.

Zweikomponentenmodelle, bei denen Austauschwechselwirkungen über die Phasengrenze von nur wenig verschiedenen Kristallen eine Rolle spielen, sollen hier nicht behandelt werden (Néel 1955). Ein entsprechendes Modell wird zur Erklärung der Umkehreigenschaften der Remanenz von Mischkristallen der Reihe Hämatit Ilmenit mit $0{,}6 > y > 0{,}5$ herangezogen (Uyeda 1962). Hinweise, daß sich ein ähnliches Modell auf Titanomagnetite anwenden läßt, sind bisher nicht gefunden worden.

Umkehr durch Ordnung beruht auf folgender Erscheinung: Bei hoher Temperatur können auf den A- und B-Plätzen die Kationen und Leerstellen statistisch verteilt sein. Bei abnehmender Temperatur ordnen sich diese auf die A- und B-Plätze, um bei einer bestimmten Temperatur den idealen Ordnungszustand zu erreichen, der energetisch am günstigsten ist. Werden die Kristalle aber abgeschreckt, dann friert der ungeordnete Zustand ein. Derartiges wird häufig bei Ferriten beobachtet. Der abgeschreckte Ferrit kann eine wesentliche andere spontane Magnetisierung haben als der langsam abgekühlte gleicher Zusammensetzung. In den langen Zeiträumen, die zur Verfügung stehen, wäre es nun möglich, daß auch bei normalen Temperaturen der instabile ungeordnete Zustand durch Ionenwanderung in den geordneten und energetisch günstigeren übergeht. Im ungeordneten Zustand überwiegt magnetisch immer das B-Gitter, weil doppelt soviel B-Plätze wie A-Plätze besetzt werden. Eine Umkehr der Remanenz erfolgt nur dann, wenn im geordneten Zustand das A-Gitter überwiegt. Somit

kann mit diesem Modell eine Selbstumkehr in den untersuchten Fällen nicht erklärt werden, da bei Zimmertemperatur immer das *B*-Gitter überwiegt. Zu diesem Modell ist auch noch zu bemerken, daß die Basaltergüsse in Hinsicht auf Diffusionsvorgänge im allgemeinen nicht abgeschreckt worden, sondern langsam erkaltet sind.

Umkehr durch Entmischung stützt sich auf die Tatsache, daß oxydierte Titanomagnetite instabil sind. Sie neigen zu zerfallen in eine möglichst titanarme Spinellphase und in eine möglichst titanreiche rhomboedrische Phase (Taylor 1963). Dieser Vorgang, der vielfach auch als Entmischung bezeichnet wird, geht wahrscheinlich so vor sich, daß der Mutterkristall an Titan verarmt und sich in seiner Zusammensetzung Magnetit nähert, während gleichzeitig Ilmenit neu gebildet wird. Wenn der Mutterkristall dabei in seiner Zusammensetzung die Trennlinie Q—N überschreitet, kehrt sich die Remanenz irreversibel um (Abb. 20). Die stets vorhandene rhomboedrische Phase und Spinellphase deuten darauf hin, daß eine derartige Entmischungsreaktion stattgefunden hat. Es ist aber wahrscheinlich, daß sie zum größten Teil oberhalb der Curietemperatur beim Abkühlen der Schmelze vor sich gegangen ist, denn nach Bewersdorff (1961) geht eine Entmischung bei normalen Temperaturen viel zu langsam vor sich, als daß sie von Bedeutung sein könnte. Nennenswerte Veränderungen der Zusammensetzung des Mutterkristalles finden in 10^{10} Jahren statt, während die untersuchten Basalte vor etwa $1{,}5 \cdot 10^7$ Jahren entstanden sind. Sollte die Tieftemperaturentmischung aber doch eine Rolle spielen, so müßte ein Unterschied in der Zusammensetzung der Spinellphase bei rezenten Basalten und solchen geologischen Alters zu finden sein.

Denkbar ist auch eine Selbstumkehr durch Tieftemperaturoxydation, die durch Verwitterung hervorgerufen wird. Hierbei kann die Zusammensetzung der Spinellphase über die Trennlinie N—Q verschoben werden, was eine Remanenzumkehr zur Folge hat (Abb. 20). Wenn auch in der vorliegenden Arbeit kein Beispiel dafür gefunden werden konnte, so erscheint es doch möglich, daß ein derartiger Fall vereinzelt vorkommt. Bei einigen stark angewitterten Proben des Steinbergs von Meensen (Abb. 7) ist eine entsprechende Tendenz deutlich zu erkennen.

3. Ausblick

Nach dem augenblicklichen Stand der Kenntnisse muß eine Selbstumkehr der bei Zimmertemperatur gemessenen Remanenz sowohl durch Ordnung als auch durch chemische Umwandlung in den untersuchten Fällen als unwahrscheinlich gelten. Es bleibt aber die Tatsache bestehen, daß die oxydierten Titanomagnetite Selbstumkehreigenschaften haben. Der Gedanke liegt nahe, daß der richtige Mechanismus, der zur Selbstumkehr führt, bisher nicht gefunden worden ist. Noch nicht behandelt worden sind Einflüsse, die Änderungen im Kristallgitter hervorrufen und somit Veränderungen der magnetischen Wechselwirkungen zur Folge haben können. Wie oben (S. 199) gezeigt wurde, ist auch dadurch eine Selbstumkehr möglich. Zu erwähnen sind Spannung und radioaktive Strahlungseinflüsse. Spannung wird durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Bestandteile im Basalt bei der Abkühlung der Schmelze hervorgerufen. Radioaktiver Strahlung sind die Titanomagnetite besonders deshalb ausgesetzt, weil sie Sammelstellen der radioaktiven Elemente sind. Die Empfäng-

lichkeit für derartige Einflüsse ist wahrscheinlich bei den oxydierten Titanomagnetiten wegen der großen Zahl von Leerstellen besonders hoch. Es erscheint lohnend, in dieser Richtung weitere Versuche zu entnehmen.

Zusammenfassung

Die Möglichkeiten der Selbstumkehr der Remanenz von Titanomagnetiten werden auf Grund der den Ferriten eigenen speziellen magnetischen Eigenschaften untersucht. Um von diesen eine genauere Kenntnis zu erlagen, wurde die spontane Magnetisierung und die Remanenz von natürlichen Titanomagnetiten bis herab zu 77° K gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung entspricht dabei je nach Zusammensetzung der Titanomagnetite Néels *Q*-, *P*-, *L*- oder *N*-Typ. Im Zusammenhang mit dem *N*-Typ tritt eine Remanenzumkehr auf, die aber nur unterhalb der Zimmertemperatur gefunden wurde.

Für die wohlwollende Förderung meiner Arbeit bin ich Herrn Professor Dr. J. Bartels zu Dank verpflichtet.

Auch Herrn Professor Dr. K. H. Wedepohl (Mineralogische Anstalten der Universität Göttingen) danke ich für seine tätige Hilfsbereitschaft.

Liste der Probenherkunft

Bramburg, Nr. 2, 28	Meßtischblatt 4324	Hardegsen
Grefenburg, Nr. 15, 18, 20	Meßtischblatt 4424	Dransfeld
Lagergang im Auschnippetal, Nr. 23, 24		
Dransberg, Nr. 56, 155	Meßtischblatt 4524	Jühnde
Brunsberg, Nr. 53		
Hengelsberg, Nr. 31		
Hoher Hagen, Nr. 90, 96		
Steinberg bei Meensen, Nr. 73, 75, 81, 82		
Brackenberg, Nr. 35, 39		
Hohe Schleife, Nr. 70, 71		
Eichenkopf, Nr. 170, 173		
Kleiner Steinberg, Nr. 144, 146	Meßtischblatt 4624	Hedemünden
Großer Steinberg, Nr. 127, 128		
Kleiner Staufenberg, Nr. 106	Meßtischblatt 4623	Kassel-Ost
Großer Staufenberg, Nr. 117		
Silbersee, Nr. 177, 179	Meßtischblatt 4622	Kassel-West

Literatur

Ade-Hall, J., and R. L. Wilson: Petrology and the natural remanence of the mull lavas. Nature **198**, 659 (1963).

Akimoto, S.: Magnetic properties of FeO—Fe_2O_3—TiO_2 system as a basis of Rock magnetism. J. Phys. Soc. Japan **17**, 706 (1962).

—, and T. Katsura: Magneto-chemical study of the generalized titanomagnetite in volcanic rocks. J. Geomagn. Geoelectr. **10**, 69 (1959).

Angenheister, G.: Über die Magnetisierung der Basalte des Vogelsberges. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. IIa, **1956**, Nr. 9, 187 (1956).

Asami, E.: A palaeomagnetic consideration on the remanent magnetism of the Basalt lavas at Kawayiri, Japan. J. Geomagn. Geoelectr. **8**, 4 (1956).

Bewersdorff, A.: Der Einfluß der Entmischung auf die remanente Magnetisierung von Titanomagnetiten. Z. Geophys. **27**, 215 (1961).

Bizette, H., et B. Tsai: Susceptibilités magnétiques principales d'un cristal naturel d'ilménite ($TiFeO_3$). Compt. rend. **242**, 2124 (1956).

Gorter, E. W.: Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. Philips Research Repts. **9**, 295, 321, 403 (1954).

— Chemistry and magnetic properties of some ferrimagnetic oxides like those occuring in nature. Advances in Phys. **6**, 336 (1957).

Kneller, E.: Ferromagnetismus. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1962.
Langhoff, W.: Über die Reproduzierbarkeit thermomagnetischer Messungen am Basalt des Steinberges bei Barlissen. Diss. Göttingen 1957.
Meitzner, W.: Der Einfluß von Entmischung und Oxydation auf die magnetischen Eigenschaften der Titanomagnetite in Basalten bei 250° und 350° C. Beitr. Mineral. u. Petrog. **9**, 320 (1963).
Murawski, H.: Die tertiären Basaltvorkommen der Umgebung von Göttingen. Neues Jahrb. Geol. u. Paläontol. Monatsh. **1956**, 1, 1 (1956).
Nagata, T.: Reverse thermo-remanent magnetism. Nature **169**, 704 (1951).
— Rock-magnetism. Tokyo: Maruzen 1953.
— Magnetic properties of ferrimagnetic minerals of Fe—Ti—O system. Proc. of the Benedum Earth Magnetism Symposium 1962, 69.
— S. Akimoto, Y. Shimizu, K. Kobayashi, and H. Kuno: Palaeomagnetic studies on tertiary and cretaceous rocks in Japan. Proc. Japan Acad. **35**, 378 (1959).
Néel, L.: Propriétés magnétiques des ferrites: Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. Ann. Phys. **3**, 137 (1948).
— Some theoretical aspects of rock-magnetism. Advances in Phys. **4**, 191 (1955).
Schult, A.: Über die Magnetisierung der Basaltvorkommen in der Umgebung von Göttingen. Z. Geophys. **29**, 1 (1963).
Taylor, R. W.: Phase equilibra in the system FeO—Fe_2O_3—TiO_2 at 1300° C. Unveröffentlicht (1963).
Uyeda, S.: Thermoremanent magnetism and reverse thermoremanent magnetism. Proc. of the Benedum Earth Magnetism Symposium 1962, 87.
Verhoogen, J.: Ionic ordering and self-reversal of magnetization in impure magnetites. J. Geophys. Research **61**, 201 (1956).
— Oxidation of iron-titanium oxides in igneous rocks. J. Geol. **70**, 168 (1962).
Yafet, Y., and C. Kittel: Antiferromagnetic arrangements in ferrites. Phys. Rev. **87**, 290 (1952).

Axel Schult,
Institut für Angewandte Geophysik
8 München 2, Richard-Wagner-Straße 10

Lebenslauf

Am 27. Juni 1934 wurde ich als Sohn des Dr.-Ing. Heinrich Schult und seiner Ehefrau Rosemarie, geborene Mosler, in Berlin geboren. Meine Eltern sind evangelischen Bekenntnisses. 1939 zogen meine Eltern nach Essen um, wo ich ab 1941 die Volksschule besuchte. Im November 1945 wurde ich auf das neusprachliche Goethe-Gymnasium eingeschult. Nach Beendigung der Untersekunda wechselte ich auf den math. naturw. Zweig des Helmholtz-Gymnasiums in Essen über. Nach drei Jahren weiteren Schulbesuches bestand ich dort im März 1955 die Reifeprüfung. Im Mai 1955 wurde ich an der Universität Göttingen immatrikuliert, und ich begann mit dem Studium der Physik. Im Herbst 1957 legte ich die Vordiplomprüfung ab. Wegen Krankheit mußte ich dann mein Studium zeitweilig unterbrechen. Im Frühjahr 1960 begann ich am Geophysikalischen Institut bei Herrn Professor Dr. Bartels eine Diplomarbeit. Im Mai 1962 bestand ich die Diplomhauptprüfung.